

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000476

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0403085  
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 May 2005 (09.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 1 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BRANDE MARQUE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

00 540 W / 250899

<b>25 MARS 2004</b> REMISE DES PILES DATE <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> LIEU <b>0403085</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>25 MARS 2004</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL DODIN Catherine - D.I.P.I 25-29 Quai Aulagnier 92600 ASNIERES France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA04146/CD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composés monomériques possédant des propriétés optiques, polymères les comprenant et utilisation			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.83.73	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE. 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>25 MARS 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0403085</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA04146/CD	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		DODIN	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	25-29 Quai Aulagnier	
	Code postal et ville	92600	ASNIERES Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.83.73	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Catherine DODIN 25 Mars 2004		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention a trait à de nouveaux composés monomériques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, ainsi qu'aux polymères susceptibles d'être préparés à partir de ces composés.

- 5 On connaît par exemple par EP728745 des dérivés de 1,8-naphthalimides qui peuvent être employés à titre de monomères pour préparer des polymères ayant des groupements photoluminescents dans la chaîne polymérique. Ces polymères trouvent notamment une application dans les dispositifs électroluminescents. Toutefois ces monomères et les polymères en dérivant, ne proposent qu'une palette  
10 de couleur limitée, peu compatible avec une utilisation dans le domaine cosmétique.

- La présente invention a pour but de proposer de nouveaux monomères et des polymères les comprenant, présentant de bonnes propriétés optiques et susceptibles  
15 d'être préparés plus aisément que ceux de l'art antérieur.

- Notamment en vue d'une exploitation industrielle, on recherche des composés, monomères et polymères, dont la réactivité est élevée ce qui permet un temps de réaction (polymérisation) court.  
20 On recherche également des monomères et polymères présentant de bonnes propriétés optiques, avec une palette de couleur étendue, et susceptibles d'être employés en cosmétique.

- Un objet de la présente invention est un composé monomérique de formule (I)  
25 telle que définie ci-après.

Un autre objet de l'invention est un polymère comprenant au moins un tel composé monomérique.

- 30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un tel composé monomérique ou d'un tel polymère le comprenant, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.

- 35 On a constaté qu'avec les composés selon la présente invention, la polymérisation est plus aisée, notamment de par la présence d'un groupement espaceur (G).

- Par ailleurs, les monomères selon l'invention permettent l'obtention de polymères présentant une bonne liposolubilité, ce qui facilite leur mise en œuvre ultérieure,  
40 notamment dans les compositions cosmétiques qui comprennent généralement une phase grasse.

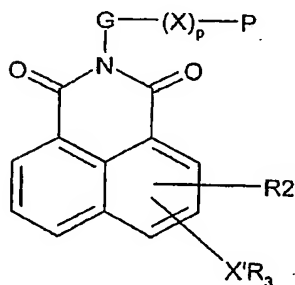
En outre, les monomères selon l'invention, et les polymères les comprenant, peuvent présenter, selon la nature des substituants, une variabilité de couleur importante, pouvant aller du bleu/violet jusqu'à l'orange/rouge, en passant par le jaune. Ceci permet de disposer d'une gamme de composés, appartenant à la même famille chimique, et donc se formulant de manière similaire, qui proposent des diversités de couleurs ou de propriétés optiques remarquables; ceci facilite notamment le travail des formulateurs en leur permettant de garder une architecture commune à l'ensemble de leurs compositions, quel que soit les polymères à propriété optique employés.

Grâce à l'invention, on peut moduler les propriétés optiques des composés monomériques et des polymères en résultant: ainsi, d'une manière générale, lorsque le groupement X est un oxygène, le monomère résultant sera plutôt de couleur bleu/blanc; lorsque le groupement X comprend un atome d'azote, le monomère résultant sera plutôt dans le domaine de l'orange.

Par ailleurs, on a constaté que les monomères selon l'invention et les polymères les comprenant, présentent de bonnes propriétés de fluorescence, et pour certains d'entre eux, de propriétés d'azurant optique. On rappelle que les azurants optiques sont dotés de propriétés de fluorescence; d'une manière générale, les composés fluorescents absorbent dans l'ultraviolet et dans le visible, et réémettent de l'énergie par fluorescence pour une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 830 nm; lorsque cette longueur d'ondes est comprise entre 380 nm et 480 nm, c'est-à-dire dans le bleu du domaine visible, les composés sont alors des azurants optiques.

En outre, les polymères selon l'invention présentent l'avantage de se démaquiller plus facilement que des composés monomoléculaires azurant optique ou fluorescent de l'art antérieur.

Les composés monomériques selon l'invention répondent à la formule (I) suivante:



dans laquelle :

- les groupements R2 et X'R3 sont présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent;

5 - R2 et R3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un halogène ou un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

10

- X et X' représentent, indépendamment l'un de l'autre, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>- avec R4 représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

15

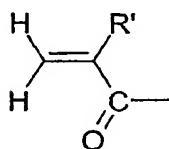
- p est égal à 0 ou 1,

20

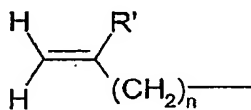
- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

25

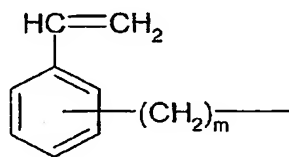
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

30

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,  
- n est égal à 0 ou 1 et m est égal à 0 ou 1.

étant donné que :

35

- lorsque R2 = H et simultanément P est de formule (IIIb), alors X'R3 est différent de OCH<sub>3</sub>;

- lorsque  $R_2 = H$  et simultanément  $P$  est de formule (IIIa), et  $X$  est égal à  $O$ ,  $NH$  ou  $NR_4$ , et  $X'$  est égal à  $O$ ,  $S$  ou  $NR_4$ , alors  $R_3$  est choisi parmi (i) les radicaux alkyles saturés linéaires ou ramifiés en C2-C5 ou C7-C24, éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompus et (ii) les radicaux alkyles saturés cycliques en C5-C18, éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompus.

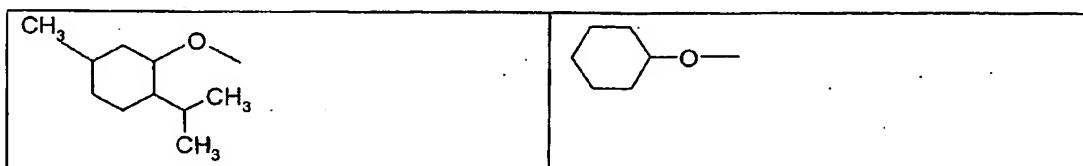
Dans la présente invention, on entend par 'radical cyclique' un radical monocyclique ou polycyclique, qui se présente donc lui-même sous forme d'un ou plusieurs cycles, saturés et/ou insaturés, éventuellement substitués (par exemple cyclohexyle, cyclodécyle, benzyle ou fluorényle), mais également un radical qui comprend un ou plusieurs desdits cycles (par exemple p-tertbutylcyclohexyle ou 4-hydroxybenzyle).

Dans la présente invention, on entend par 'radical saturé et/ou insaturé', les radicaux totalement saturés, les radicaux totalement insaturés, y compris aromatiques, ainsi que les radicaux comportant une ou plusieurs doubles et/ou triples liaisons, le reste des liaisons étant des liaisons simples.

Le radical  $R_2$  est de préférence un atome d'hydrogène.

Le radical  $R_3$  est de préférence un radical carboné, notamment hydrocarboné, cyclique, linéaire et/ou ramifié, saturé et/ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé et/ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 14, voire 6 à 12, atomes de carbone, et peut comprendre au moins un hétéroatome, notamment un, deux ou trois atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène. Notamment  $R_3$  peut être un radical n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, n-pentyle, cyclopentyle, n-hexyle, cyclohexyle, n-heptyle, n-octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, p-tertbutylcyclohexyle, benzyle, phényle.

Notamment,  $X'R_3$  peut être un radical  $-NH-(CH_2)_nH$ ;  $-O-(CH_2)_nH$ , par exemple éthoxy ou méthoxy;  $-S-(CH_2)_nH$ ,  $-SO-(CH_2)_nH$  ou  $-SO_2-(CH_2)_nH$  avec  $n$  étant un entier compris entre 1 et 30, notamment entre 4 et 12; ou bien  $-NH$ -cycloalkyle en C6-C18, notamment  $-NH$ -cyclohexyle,  $-NH$ -cyclooctyle,  $-NH$ -cyclodécyle,  $-NH$ -cyclododécyle; ou encore  $-S$ -cycloalkyle en C6-C18,  $-SO$ -cycloalkyle en C6-C18 ou  $-SO_2$ -cycloalkyle en C6-C18; ou bien encore un radical choisi parmi les suivants :






- 5 Le radical divalent G est de préférence un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, S et Si.

- 10 Préférentiellement G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 16, notamment 3 à 10 atomes de carbone.

Ainsi G peut être choisi parmi les radicaux méthylène, éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène ou cyclohexy-

lène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène, dodécylène, cyclododécylène.

- 5 Le radical divalent X est de préférence choisi parmi -O-, -S-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>, préférentiellement O.

- 10 Le radical R<sub>4</sub>, lorsqu'il est présent, représente préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>. Notamment R<sub>4</sub> peut être un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, décyle, dodécyle, phényle ou benzyle.

De préférence, p est égal à 1.

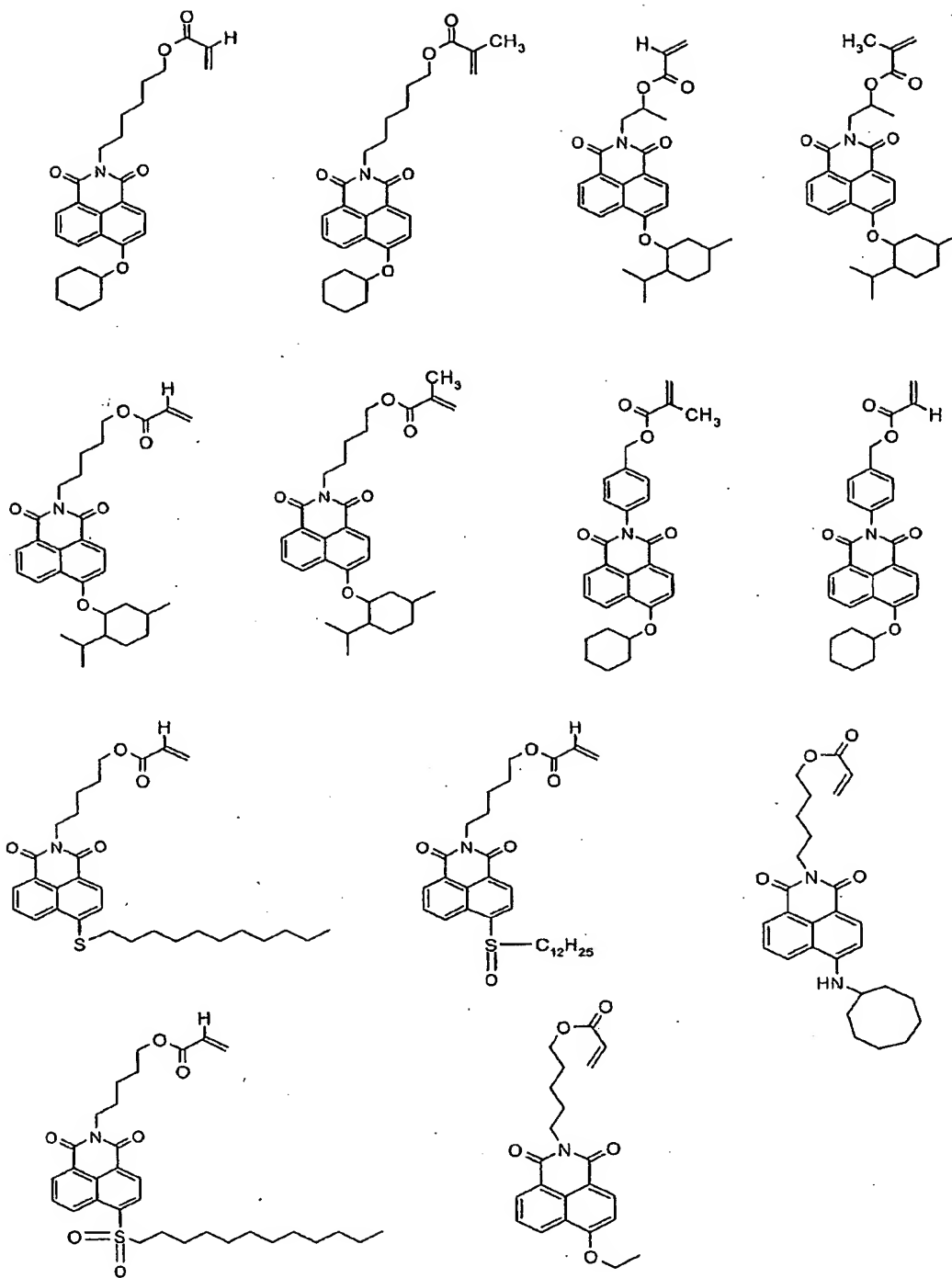
- 15 Le groupement polymérisable P est de préférence choisi parmi l'une des formules suivantes :



dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

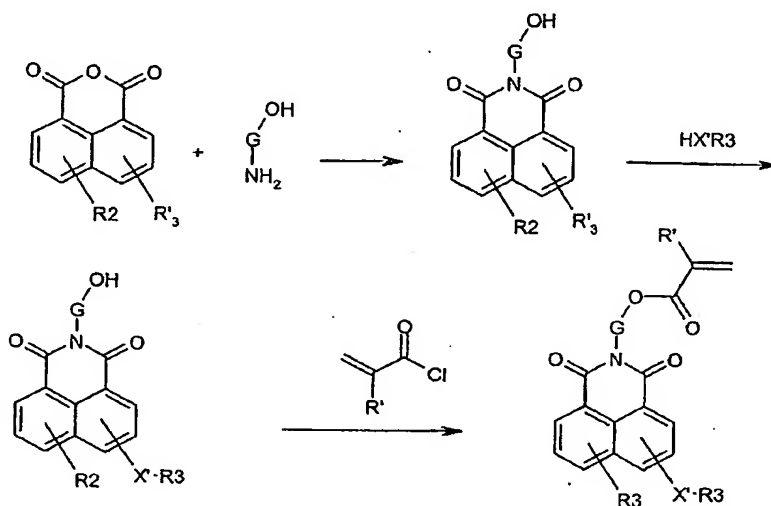
20

Parmi les composés monomériques particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les composés répondant à l'une des formules suivantes :



5 Certains de ces composés peuvent notamment être préparés selon l'état de la technique, par exemple selon l'enseignement du document EP728745, en particulier les composés pour lesquels X est N.

D'une façon schématique, le procédé général de synthèse peut être représenté comme suit:



5

On peut ainsi faire réagir l'anhydride naphthalique adéquat avec une amine primaire HO-G-NH<sub>2</sub> adéquate.

De préférence, l'amine naphthalique est présente en léger excès par rapport à l'anhydride naphthalique, notamment à raison de 1 à 1,5 équivalent, de préférence 1,1 équivalent, pour 1 équivalent d'anhydride.

10

La réaction peut être effectuée dans un solvant choisi par les solvants dans lequel l'anhydride est soluble, et notamment le toluène, le xylène, l'acide acétique, le NMP ou l'éthanol; la réaction est de préférence effectuée à reflux du solvant, par exemple à une température de 50-250°C, de préférence 75-150°C.

15

Puis on peut faire réagir l'imide formé avec un alcool ou un thiol.

Par exemple, lorsque R'<sub>3</sub> est un halogène (chlore ou brome de préférence), il est possible d'effectuer une substitution nucléophile aromatique, en employant par exemple un alcool ou un thiol, tel que l'éthanol, le cyclohexanol ou le dodécane-thiol.

20

La réaction peut être effectuée en l'absence de solvant, ou en présence d'un solvant dipolaire aprotique tel que le dichlorométhane, le THF (tétrahydrofurane), notamment à une température de 20-150°C.

25

Les dérivés soufrés peuvent être oxydés dans des conditions douces de manière à conduire au sulfoxyde correspondant. En modifiant les conditions de l'oxydation, il est également possible de préparer le sulfone correspondant. On peut ensuite transformer ces sulfides, sulfoxydes et sulfones afin d'obtenir les méthacrylates ou acrylates recherchés.

30

Les dérivés alcooliques, quant à eux, peuvent être réagis avec un halogénure de (méth)acryloyle, notamment un chlorure, de manière à former le (méth)acrylate correspondant.

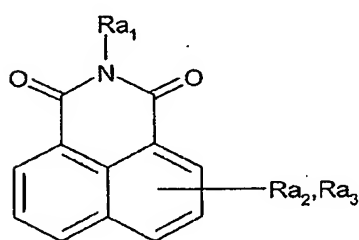
- 5 Cette réaction peut être effectuée en présence d'une base telle que la triéthanolamine, dans un solvant tel que le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane, notamment à une température de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , de préférence 0 à  $80^{\circ}\text{C}$ .

Ces composés monomériques peuvent être utilisés comme premier monomère pour préparer des copolymères les comprenant.

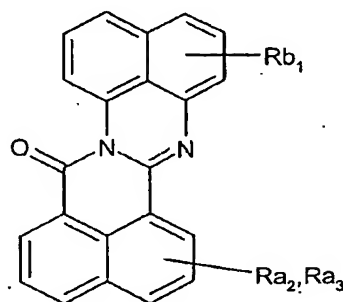
10

En particulier, les composés monomériques à effet optique selon l'invention peuvent être employés pour préparer des homopolymères ou des copolymères ne comprenant que des composés monomériques à effet optique de formule (I), seul ou en mélange, ou bien de formule (I) en mélange avec d'autres, notamment en  
15 mélange avec ceux de formules A et/ou B et/ou C telles que définies ci-après, ces différents composés pouvant alors par exemple être présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère. Ceci peut permettre notamment de préparer des polymères présentant  
20 une large palette d'effet optique (couleur notamment, azurant optique ou autre).

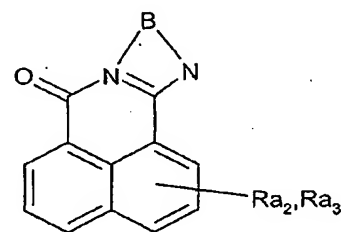
Parmi les composés monomériques à effet optique susceptibles d'être copolymérisés avec les composés monomériques de formule (I), et éventuellement avec un ou plusieurs des comonomères additionnels tels que définis ci-après, on peut citer  
25 les composés de formule (A), (B) et/ou (C):



(A)



(B)



(C)

dans lesquelles :

- 30 - Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi  $=\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , et les atomes d'halogènes;

et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

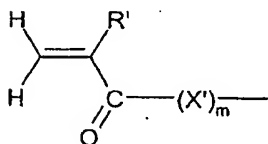
5 - Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub> et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydro-  
10 carboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux  
15 Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

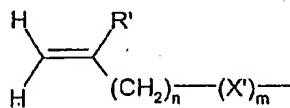
- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>- avec R<sub>4</sub> représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou  
20 insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

25 - Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

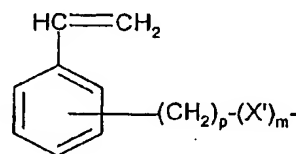
30 - Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

35

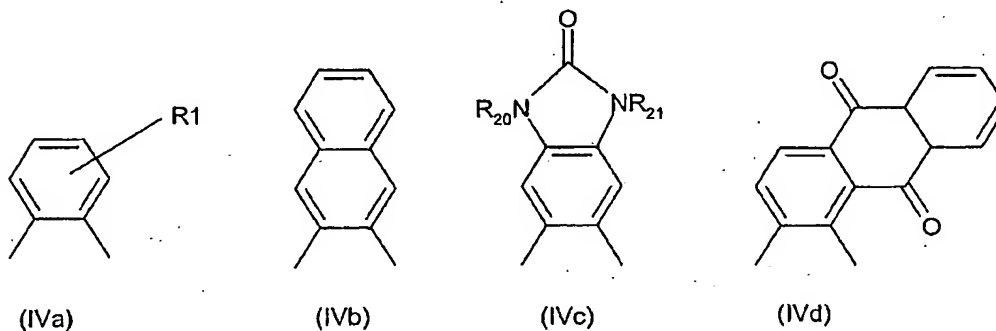
- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,  
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-

6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2;

5

- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



10 dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes;

15 - R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphtyle ou phényle;

Les copolymères selon l'invention peuvent être statistiques, alternés ou greffés, ou séquencés, par exemple dibloc ou tribloc, comprenant lesdits composés monomériques à effet optique selon l'invention et des comonomères additionnels. Les composés monomériques selon l'invention peuvent former tout ou partie d'un bloc, ou séquence, voire de plusieurs blocs ou séquences. On peut ainsi préparer des copolymères séquencés du type A-B, ABA, BAB, ABC où A est une séquence comprenant le ou les composés monomériques selon l'invention, éventuellement en mélange avec des comonomères additionnels, B et C étant des séquences distinctes, comprenant des comonomères additionnels, seuls ou en mélange, et identiques ou différents des comonomères présents dans la séquence A.

Les copolymères comprenant les composés monomériques selon l'invention peuvent également être du type gradient.

30

Dans ces copolymères, les composés monomériques de formule (I) peuvent être présents en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

35

Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre, en plus du ou des composés monomériques de formule (I), au moins un comonomère additionnel qui est hydrophile, ou un mélange de tels comonomères.

- 5 Ces comonomères hydrophiles peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

- 10 Dans la présente description, on désignera indifféremment par 'monomère hydrophile' les monomères dont les homopolymères sont solubles ou dispersibles dans l'eau, ou dont une forme ionique l'est.

Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.

- 15 Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Un monomère sera dit 'hydrophobe' s'il n'est pas hydrophile.

20

De préférence, le, ou les, comonomère additionnel hydrophile a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 50°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

- 25 Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères.

Ces comonomères additionnels hydrophobes peuvent être présents à raison de 1 à 99,99% en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

- 30 De préférence, le comonomère hydrophobe a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 30°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

- 35 Dans la présente invention, la Tg (ou température de transition vitreuse) est mesurée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

- 40 D'une manière générale, comme comonomère additionnel susceptible d'être copolymérisé avec au moins un composé monomérique de formule (I), on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

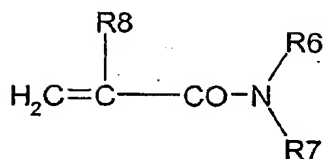


-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:

- 5  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}'_3$  ou  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COOR}'_3 \end{array}$   
 dans lesquelles  $\text{R}'_3$  représente :  
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement  
 10 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si ( $\text{R}_4\text{R}_5$ ), où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  ou un groupe phényle ;  
 notamment  $\text{R}'_3$  peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cy-  
 15 clohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en  $\text{C}_{1-4}$  tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy ( $\text{C}_{1-4}$ ) alkyle ( $\text{C}_{1-4}$ ) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,  
 - un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que le groupe isobornyle,  
 20 - un groupe aryle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{20}$  tel que le groupe phényle,  
 - un groupe aralkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ ) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,  
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,  
 25 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,  
 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en  
 30  $\text{C}_{1-4}$ , linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si ( $\text{R}_4\text{R}_5$ ), où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  identiques ou différents représentent un groupe al-  
 35 kyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , ou un groupe phényle,  
 -  $\text{R}'_3$  peut également être un groupe  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{R}''$ , avec  $m = 5$  à 150 et  $\text{R}'' = \text{H}$  ou alkyle de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R<sub>8</sub> désigne H ou méthyle; et R<sub>7</sub> et R<sub>6</sub> identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
  - 5 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques
  - 10 ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ; notamment R<sub>6</sub> et/ou R<sub>7</sub> peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub> tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et
  - 15 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C<sub>1-4</sub>) alkyle (C<sub>1-4</sub>) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
  - un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, tel que le groupe isobornyle,
  - un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que le groupe phényle,
  - un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-
  - 20 phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
  - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
  - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
  - 25 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes al-
  - 30 kyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle.
- Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le (méth)acrylamide, le N-
- 35 éthyl(méth)acrylamide, le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, l'undécylacrylamide, et le N(2-hydroxypropyl)méthacrylamide).
- 40 -(iv) les composés vinyliques de formules :

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$  ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$

dans lesquelles  $\text{R}_9$  est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F),  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OR}_{14}$  où  $\text{R}_{14}$  représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide ( $\text{NHCOCH}_3$ ); un groupe  $\text{OCOR}_{15}$  où  $\text{R}_{15}$

5 représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle); ou un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement

10 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si ( $\text{R}_4\text{R}_5$ ), où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  ou un groupe phényle;

- un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{12}$  tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{20}$  tel que phényle,

15 - un groupe aralkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ ) tel que 2-phényléthyle; benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-

20 hydrofurfurylméthyle, lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s)

25 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si( $\text{R}_4\text{R}_5$ ) où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , ou un groupe phényle.

30 Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, et le styrène.

Des exemples d'esters de vinyle sont l'acétate de vinyle le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle.

35 Parmi les éthers de vinyle, on peut citer le vinyl méthyl éther, le vinyl éthyl éther et le vinyl isobutyl éther.

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

40

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

5 - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

10 -(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

15 Les sels peuvent être formés par neutralisation des groupes anioniques à l'aide d'une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on  
20 peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la diméthylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)-propylamine.

25 On peut également citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut aussi citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou  
30 plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

35 On peut bien évidemment utiliser plusieurs des comonomères additionnels ci-dessus mentionnés.

40 Le ou les comonomères additionnels peuvent être présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

On choisit plus particulièrement les comonomères additionnels parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et

- notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle.
- 5 On peut également citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane, l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
- 10 Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier, notamment par polymérisation radicalaire; polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les dithioesters; par polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP); par polymérisation par transfert de
- 15 groupe.  
D'une manière classique, la polymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation, qui peut être un amorceur radicalaire, et notamment qui peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le t-butyl peroxy-2-éthylhexanoate; ou bien parmi
- 20 les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile ou l'azobisdiméthylvaléronitrile ou bien le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)hexane. La réaction peut également être initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation de type UV, par des neutrons ou par plasma.
- 25 Les composés monomériques à effet optique, ainsi que de préférence les homo- ou co-polymères les comprenant présentent de préférence une longueur d'onde d'absorption comprise entre 200 et 550 nm, notamment entre 220 et 500 nm, voire entre 240 et 490 nm.
- Ils présentent de préférence une longueur d'onde d'émission comprise entre 350
- 30 et 700 nm, notamment entre 390 et 650 nm, voire entre 400 et 600 nm.
- La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) des copolymères selon l'invention est de préférence comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.
- 35 On détermine les masses moléculaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (GPC), éluant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique et UV.
- 40 Les polymères et composés monomériques trouvent une utilisation toute particulière pour conférer à une composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.

Ladite composition peut notamment être une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

- Ledit milieu peut notamment comprendre un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant(s) organique(s) hydrophile(s); et/ou une phase grasse qui peut comprendre des cires, corps gras pâteux, gommes, solvants organiques lipophiles, huiles, et/ou de leurs mélanges; et/ou une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges; et/ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles; et/ou au moins un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène; et/ou au moins un ingrédient choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges.

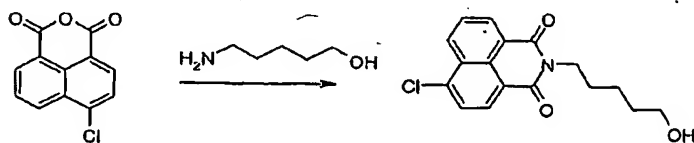
L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### Méthode de mesure de la longueur d'ondes (émission et absorption)

- La mesure des longueurs d'ondes est réalisée à l'aide d'un fluorimètre Varian Cary Eclipse.
- Sauf indication contraire, cette mesure est effectuée de la manière suivante : On dispose 20 mg de produit dans un cylindre de 50 ml. Afin de solubiliser le produit, on complète ledit cylindre jusqu'à 50 ml, à l'aide d'un solvant approprié, par exemple le dichlorométhane (DCM), le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution résultante est mélangée et on en prélève 250 microlitres que l'on dispose dans un cylindre de 50 ml, puis que l'on complète à nouveau avec le solvant jusqu'à 50 ml.
- On mélange le tout et l'on prélève un échantillon de la solution que l'on dispose dans une cuve fermée, en quartz et d'épaisseur 10 mm, qui est alors placée dans la chambre de mesure.

#### Exemple 1

##### 1/ première étape

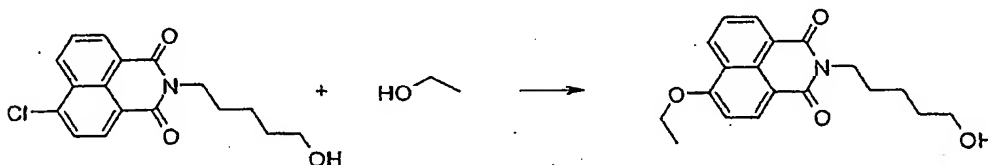


Dans un ballon de 2 litres, sous atmosphère inerte (argon), on dispose 55,4 g (0,23 mol) de 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride, puis l'on ajoute 750 ml de toluène. On mélange à 500 tr/min. pendant quelques minutes, puis on chauffe à 90°C, et l'on introduit goutte-à-goutte 24,6 g (0,24 mol) de penta-1-ol-amine préalablement mis en solution dans 150 ml de toluène. Le mélange est chauffé au reflux puis l'on ajoute 50 ml de NMP. Le chauffage au reflux est poursuivi pendant 16 heures. Le mélange réactionnel résultant est alors laissé à refroidir à température ambiante. On concentre le produit sous pression réduite et l'on précipite le produit. On lave le précipité deux fois avec 75 ml d'HCl dilué, puis avec 200 ml d'eau. On récupère la phase organique que l'on sèche sous pression réduite. On obtient 69,3 g de produit (rendement 91,7%)

#### Caractérisation

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ : 8.63-8.61 (1H), 8.57-8.55 (1H), 8.47-8.45 (1H), 7.84-7.83 (2H), 4.19-4.15 (2H), 3.67-3.64 (2H), 1.79-1.64 (5H), 1.75-1.49 (2H).

#### 2/ deuxième étape

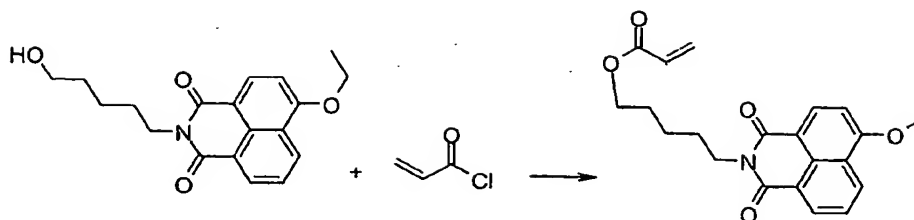


On dispose 150 ml de d'éthanol dans un ballon tricol d'un litre, sous atmosphère inerte d'argon; on ajoute 2,6 g d'hydrate sodium (NaH) et l'on mélange à température ambiante pendant 30 minutes. On ajoute 19,2 g (0,061 mol) de N-(pentan-5-ol)-4-chloro-1,8-naphthalimide préalablement mélangé avec 150 ml d'éthanol, et l'on mélange vigoureusement. On chauffe le mélange à 50°C pendant 16 heures, puis on ajoute 30 ml d'eau. On évapore le solvant sous pression réduite afin d'obtenir un résidu qui est dissout dans le dichlorométhane. La solution résultante est lavée avec une solution de chlorure de sodium, puis à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et filtrée; on évapore la phase organique sous pression réduite et l'on obtient 19,3 g de cristaux jaunes (rendement 97,1%).

#### Caractérisation

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ: 8.54-8.47 (3H), 7.67-7.65 (1H), 6.98-6.96 (1H), 4.34-4.29 (2H), 4.17-4.14 (2H), 3.66-3.65 (2H), 1.78-1.72 (3H), 1.67-1.57 (5H), 1.51-1.47 (2H).

#### 3/ Troisième étape



- On dispose 18,0 g (54,8 mmol) de 4-éthoxy-N-(pentan-5-ol)-1,8-naphthalimide dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 150 ml de dichlorométhane et la solution est agitée jusqu'à obten-
- 5 tion d'une solution homogène. On ajoute alors 26,1 ml (187,5 mmol) de triéthanolamine puis 5,7 g (62,5 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 20 ml de dichlorométhane, sous agitation à 15°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM (chromatographie couche mince), et lorsqu'il n'y a plus de composés de départ (16 heures environ), on ajoute 30 ml d'eau. La solution réactionnelle est alors évaporée à sec
- 10 puis reprise dans le dichlorométhane. On lave la phase organique avec une solution saturée en bicarbonate de sodium, puis à l'eau et on la sèche sur sulfate de sodium. On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 20,2 g d'une poudre jaune pâle (rendement 96,6%).

15 Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$ : 8.56-8.53 (2H), 8.53-8.51 (1H), 7.70-7.69 (1H), 7.02-7.00 (1H), 6.40-6.35 (1H), 6.16-6.06 (1H), 5.79-5.77 (1H), 4.36-4.31 (2H), 4.19-4.17 (4H), 1.79-1.71 (4H), 1.62-1.60 (3H), 1.58-1.55 (2H).

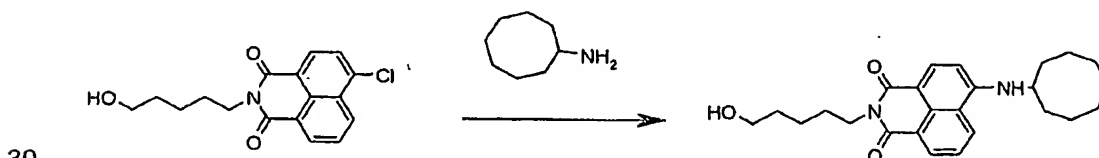
- 20 -  $\lambda_{\text{max}}$  absorption : 406 nm  
 -  $\lambda_{\text{max}}$  émission : 432 nm

Exemple 2

25 1/ première étape

similaire à la première étape de l'exemple 1

2/ seconde étape



30

Dans un ballon tricol de 1 litre, sous atmosphère inerte (argon) on dispose 15,0 g (0,047 mol) de 4-chloro-N-(pentan-5-ol)-1,8-naphthalimide, puis l'on ajoute 50 ml (46,4 g, 0,365 mol) de cyclooctamine. Le mélange est chauffé à 140°C et mélangé jusqu'à la solution devient homogène. Puis on laisse réagir pendant 18 heures. Le



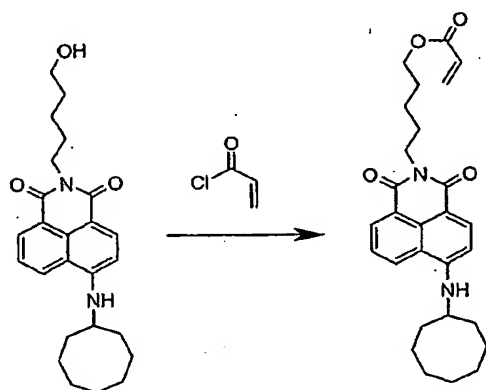
mélange réactionnel résultant est alors laissé à refroidir à température ambiante, et l'on enlève la cyclooctylamine résiduelle par distillation sous pression réduite. On reprend le résidu dans 175 ml de dichlorométhane, on le lave avec une solution diluée d'HCl, avec de l'eau puis une solution de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et filtrée, puis séchée sous pression réduite. On obtient 17,4 g de poudre jaune-orange (rendement 90,7%).

### Caractérisation

- 10  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  : 8,57-8,55 (1H), 8,45-8,43 (1H), 8,06-8,04 (1H), 7,61-7,57 (1H), 6,66-6,64 (1H), 5,23-5,21 (1H), 4,20-4,17 (2H), 3,84-3,82 (1H), 3,67-3,65 (2H), 2,06-2,00 (2H), 1,85-1,45 (19H).

### 3/ troisième étape

15



- Dans un ballon de 1 litre, sous atmosphère inerte (argon), on dispose 19,0 g (0,046 mol) de N-(pentan-5-ol)-4-aminocyclooctyl-1,8-naphthalimide, puis l'on ajoute 150 ml de dichlorométhane (DCM). Le mélange est agité jusqu'à obtention d'une solution homogène. On introduit alors 15,6 g (0,154 mol) de triéthanolamine. Sous agitation (500 tr/min) et à 25°C, on introduit goutte-à-goutte un mélange de 4,2 g (0,049 mol) de chlorure d'acryloyle dans 20 ml de DCM. On ajoute encore 80 ml de DCM. On laisse réagir 20 heures, puis on ajoute 50 ml d'eau. On lave la phase organique à l'eau et au bicarbonate de sodium, puis encore avec l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et filtrée. On évapore la phase organique et l'on récupère 21,5 g de produit jaune orange (rendement : quantitatif).

### Caractérisation

- 30  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  ppm : 8,56-8,54 (1H), 8,45-8,42 (1H), 8,07-8,05 (1H), 7,60-7,58 (1H), 6,65-6,63 (1H), 6,39-6,34 (1H), 6,13-6,06 (1H), 5,80-5,77 (1H), 5,29-5,24 (1H), 4,18-4,13 (4H), 3,84-3,82 (1H), 2,02-1,99 (2H), 1,80-1,48 (18H)

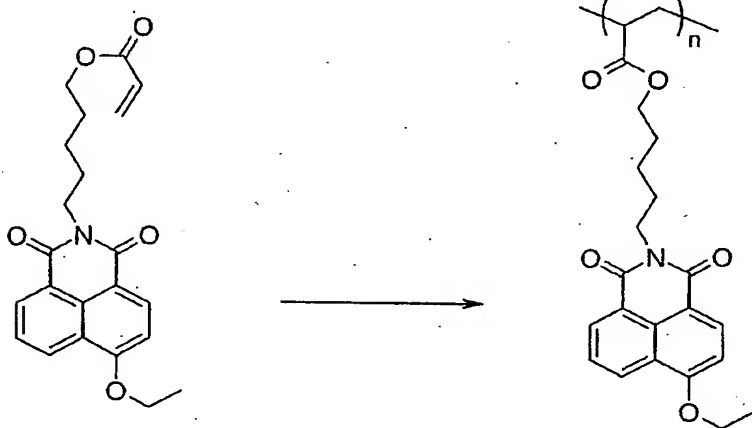
- longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{absorption}}$  : 368 nm

- longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{max}}$  émission : 508 nm (orange)  
(solvant : DCM)

### Exemple 3

5

On prépare un homopolymère à partir d'un monomère selon l'invention.



10 On dissout 1,0 g (2,6 mmol) de monomère préparé à l'exemple 1 dans 10 ml de THF, à 60°C en présence de Trigonox 21S (100  $\mu$ L). On chauffe jusqu'à 90°C puis on maintient l'agitation pendant 20 heures. La viscosité de la solution augmentant, on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. Le polymère est ensuite séché à l'étuve (50°C) sous vide.

15 On obtient 0,43 g de polymère soit un rendement de 43%.

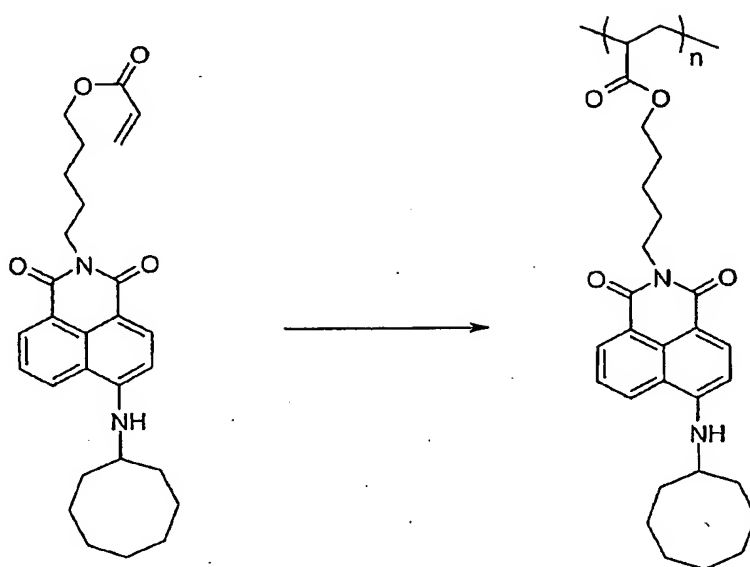
15

- longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{absorption}}$  : 404 nm  
- longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{max}}$  émission : 464 nm

### Exemple 4

20

On prépare un homopolymère à partir d'un monomère selon l'invention.



On dissout 4,0 g (8,6 mmol) de monomère préparé à l'exemple 2 dans 15 ml de THF, à 60°C en présence de Trigonox 141 (400  $\mu$ L). On chauffe jusqu'à 90°C puis on maintient l'agitation pendant 20 heures. La viscosité de la solution augmentant,

5 on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. Le polymère est ensuite séché à l'étuve (50°C) sous vide.

On obtient 1,8 g de polymère soit un rendement de 45%.

- 10 - longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{absorption}}$  : 488 nm  
 - longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{max}} \text{ émission}$  : 522 nm

#### Exemple 5

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention.

15

Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g de toluène dans lequel on dissout 5 g de monomère selon l'exemple 1, puis on ajoute 35,0 g d'acrylate d'isobornyle, 10,0 g d'acrylate d'éthylhexyle, 30 g d'isododécane et 0,6 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle)

20

d'Akzo Nobel. On chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 4 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

25

On obtient 100 g de polymère statistique comprenant (% en poids) : 70% d'acrylate d'isobornyle, 20% acrylate d'éthylhexyle et 10% de monomère selon l'invention.

- longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{absorption}}$  : 448 nm

- longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{max}}$  émission : 504 nm

Exemple 6

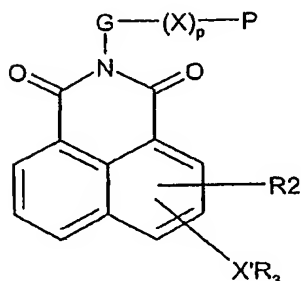
On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention.

- 5 Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 27 g de méthacrylate de méthyle, 17 g d'acrylate de méthyle et 5 g d'acide acrylique. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 1 g de monomère de l'exemple 2 dans 20,0 g de toluène.
- 10 On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.
- 15 On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 54% de méthacrylate de méthyle, 34% acrylate de méthyle, 10% d'acide acrylique et 2% de monomère selon l'invention.

## REVENDEICATIONS

1. Composé monomérique de formule (I) :

5



dans laquelle :

10 - les groupements R2 et X'R3 sont présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent;

15 - R2 et R3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un halogène ou un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

20 - X et X' représentent, indépendamment l'un de l'autre, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>- avec R4 représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

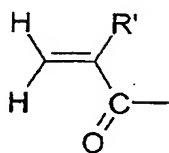
25

- p est égal à 0 ou 1,

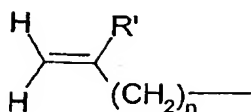
30 - G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

35

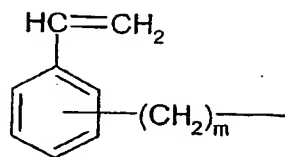
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- n est égal à 0 ou 1 et m est égal à 0 ou 1.

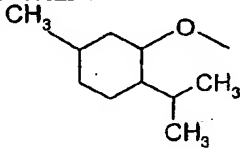
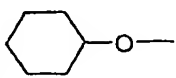
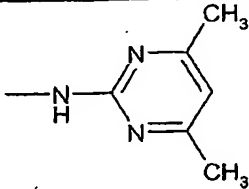
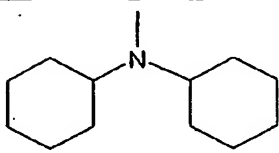
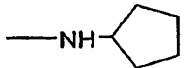
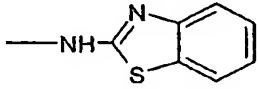
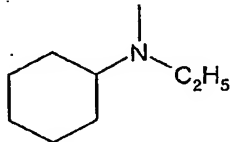
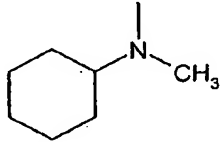
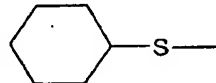
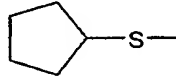
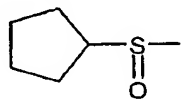
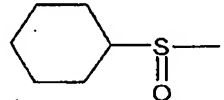
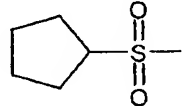
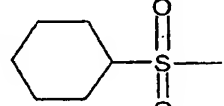
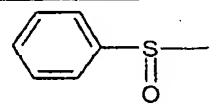
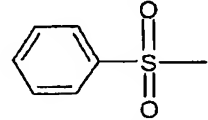
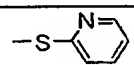
étant donné que :

- lorsque R2 = H et simultanément P est de formule (IIIb), alors X'R3 est différent de OCH3;
- lorsque R2 = H et simultanément P est de formule (IIIa), et X est égal à O, NH ou NR4, et X' est égal à O, S ou NR4, alors R3 est choisi parmi (i) les radicaux alkyles saturés linéaires ou ramifiés en C2-C5 ou C7-C24, éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompus et (ii) les radicaux alkyles saturés cycliques en C5-C18, éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompus.

2. Composé monomérique selon la revendication 1, dans lequel R2 est un atome d'hydrogène.

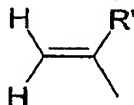
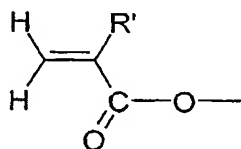
3. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel R3 est un radical carboné, notamment hydrocarboné, cyclique, linéaire et/ou ramifié, saturé et/ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé et/ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 14, voire 6 à 12, atomes de carbone, et peut comprendre au moins un hétéroatome, notamment un, deux ou trois atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène.

4. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel X'R3 est un radical -NH-(CH2)nH; -O-(CH2)nH, par exemple éthoxy ou méthoxy; -S-(CH2)nH, -SO-(CH2)nH ou -SO2-(CH2)nH avec n étant un entier compris entre 1 et 30, notamment entre 4 et 12; ou bien -NH-cycloalkyle en C6-C18, notamment -NH-cyclohexyle, -NH-cyclooctyle, -NH-cyclodécyle, -NH-cyclododécyle; ou encore -S-cycloalkyle en C6-C18, -SO-cycloalkyle en C6-C18 ou -SO2-cycloalkyle en C6-C18; ou bien encore un radical choisi parmi les suivants :

5. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, S et Si.

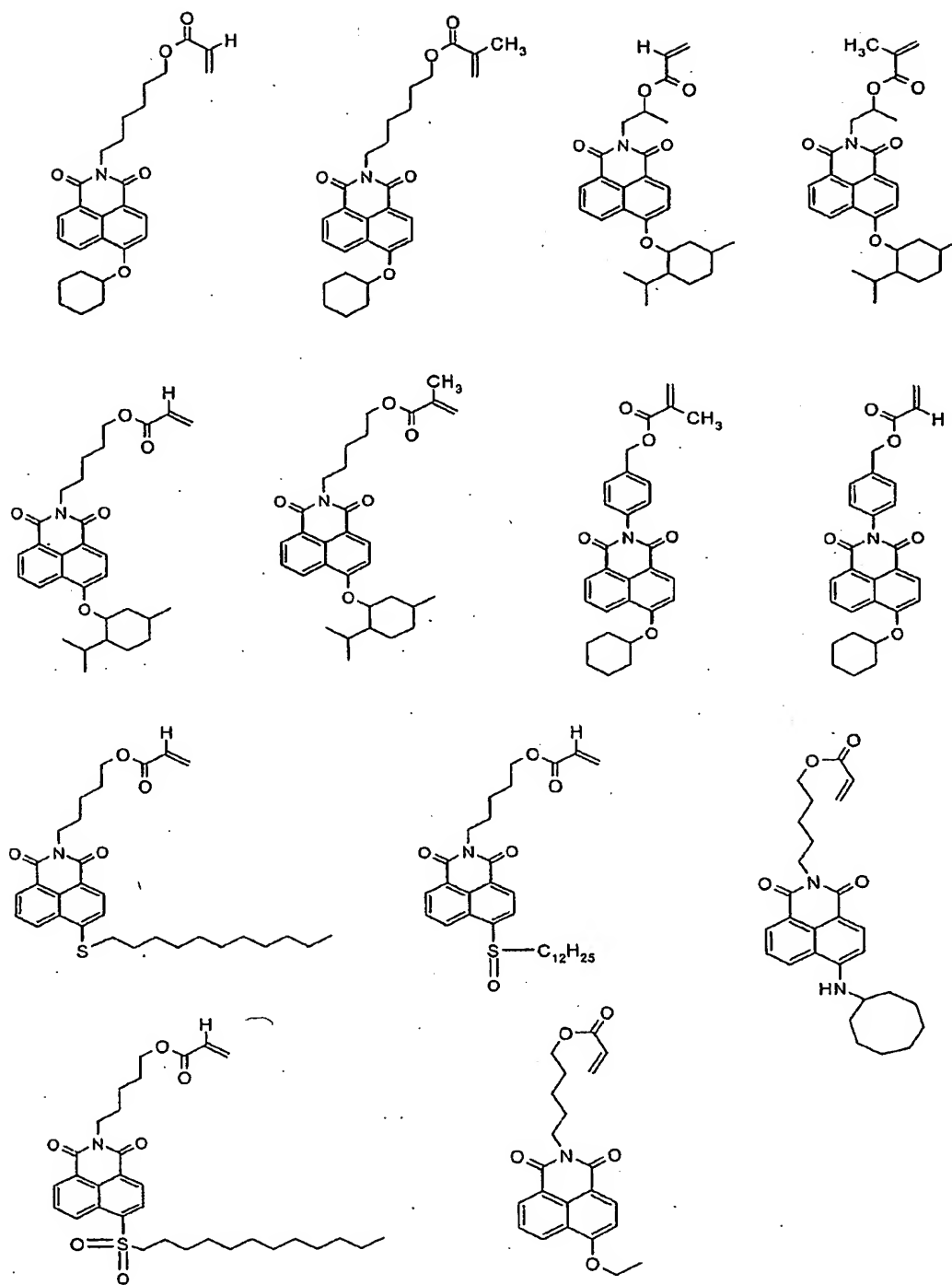
6. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 16, notamment 3 à 10 atomes de carbone.
- 5 7. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi les radicaux méthylène, éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène ou cyclohexylène, 10 heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène, dodécylène, cyclododécylène.
8. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel X est choisi parmi -O-, -S-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>-, préférentiellement O; et R<sub>4</sub> représente préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, 15 saturé ou insaturé, comprenant 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>.
9. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes : 20



dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

- 25 10. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, répondant à l'une des formules suivantes :

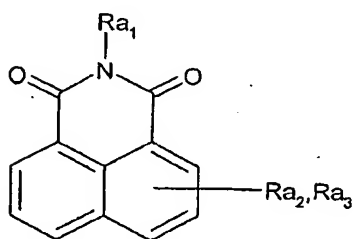




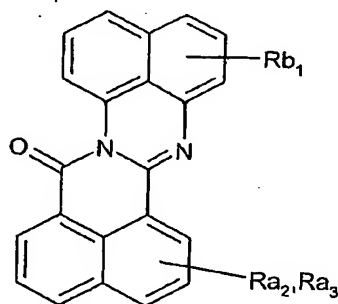
11. Polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications précédentes.

12. Polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 10.
- 5 13. Polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 1 à 10.
- 10 14. Polymère selon la revendication 13, caractérisé en ce que les composés monomériques sont présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère.
- 15 15. Polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 10, et au moins un comonomère additionnel.
16. Polymère selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.
- 20 17. Polymère selon l'une des revendications 15 à 16, caractérisé en ce que le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.
- 25 18. Polymère selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel à effet optique choisi parmi les composés de formule (A), (B) et/ou (C):

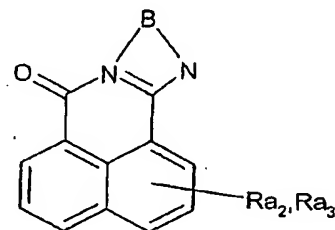
30



(A)



(B)



(C)

dans lesquelles :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

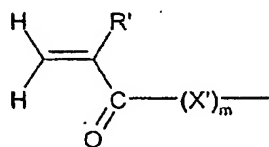
- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub> et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

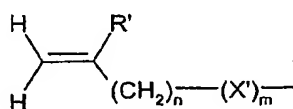
- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH- ou -NR<sub>4</sub>- avec R<sub>4</sub> représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

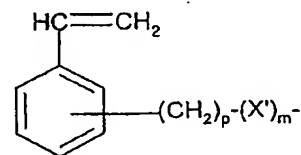
- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



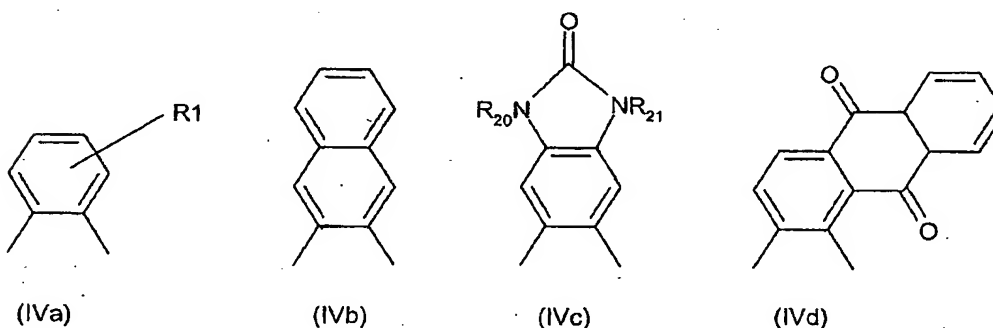
(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2;
- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH<sub>2</sub>, et les atomes d'halogènes;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphtyle ou phényle;

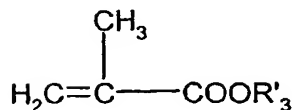
19. Polymère selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophile, ou un mélange de tels comonomères, qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

20. Polymère selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

21. Polymère selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

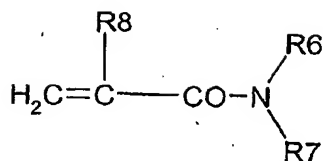
-(ii) les (méth)acrylates de formule:



5  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}'_3$  ou  
dans lesquelles  $\text{R}'_3$  représente :

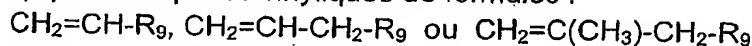
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement
- 10 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si ( $\text{R}_4\text{R}_5$ ), où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  ou un groupe phényle ;
- notamment  $\text{R}'_3$  peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cy-
- 15 clohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en  $\text{C}_{1-4}$  tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy ( $\text{C}_{1-4}$ ) alkyle ( $\text{C}_{1-4}$ ) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que le groupe isobornyle,
- 20 - un groupe aryle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{20}$  tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ ) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non;
- 25 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en
- 30  $\text{C}_{1-4}$ , linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si ( $\text{R}_4\text{R}_5$ ), où  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  identiques ou différents représentent un groupe al-
- 35 kyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , ou un groupe phényle,
- $\text{R}'_3$  peut également être un groupe  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{R}''$ , avec  $m = 5$  à 150 et  $\text{R}'' = \text{H}$  ou alkyle de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R<sub>8</sub> désigne H ou méthyle; et R<sub>7</sub> et R<sub>6</sub> identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- 5 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les
- 10 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un groupe phényle ;
- notamment R<sub>6</sub> et/ou R<sub>7</sub> peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un
- 15 groupe hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub> tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C<sub>1-4</sub>) alkyle (C<sub>1-4</sub>) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub> tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>) tel que 2-
- 20 phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou té-
- 25 trahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle
- pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis
- parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en
- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>), où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent un
- groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou un groupe phényle.
- 35 -(iv) les composés vinyliques de formules :



dans lesquelles R<sub>9</sub> est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH<sub>2</sub>, OR<sub>10</sub> où R<sub>10</sub> représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH<sub>3</sub>); un groupe OCOR<sub>11</sub> où R<sub>11</sub>

représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si ( $R_4R_5$ ), où  $R_4$  et  $R_5$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  ou un groupe phényle ;
  - un groupe cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_{12}$  tel que isobornyle, cyclohexane,
  - un groupe aryle en  $C_3$  à  $C_{20}$  tel que phényle,
  - un groupe aralkyle en  $C_4$  à  $C_{30}$  (groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_8$ ) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,
  - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
  - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si( $R_4R_5$ ) où  $R_4$  et  $R_5$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , ou un groupe phényle.
- (v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;
  - (vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
  - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
  - (viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacry-

late de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

22. Polymère selon la revendication 21, caractérisé en ce que le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.
23. Polymère selon l'une des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
24. Polymère selon l'une des revendications 15 à 23, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.
25. Utilisation d'au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 10, ou d'au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 11 à 24, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .../...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		OA04146/BN/CD	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0403085	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composés monomériques possédant des propriétés optiques, polymères les comprenant et utilisation			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LUUKAS	
Prénoms		TIMO	
Adresse	Rue	65, avenue Georges Clémenceau	
	Code postal et ville	91300	MASSY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> 09 Juillet 2004  Catherine DODIN			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.